

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013059 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : C03C (74) Mandataire : SAINT-GOBAIN RECHERCHE; 39, quai Lucien Lefranc, F-93300 Aubervilliers (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2003/002451 (81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Date de dépôt international : 1 août 2003 (01.08.2003)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 102 35 154.6 1 août 2002 (01.08.2002) DE (84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Alsace, F-92400 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : SCHICHT, Heinz [DE/DE]; Dorfstrasse 72, 06925 Bethau (DE). IHLO, Lars [DE/DE]; An Den Linden 50, 04889 Pflückuff (DE). SCHMIDT, Uwe [DE/DE]; Oststrasse 7, 04895 Falkenberg (DE). SCHINDLER, Herbert [—/DE]; 04860 Torgau (DE).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: PRESTRESSABLE LAYER SYSTEM FOR PARTITION GLASS

(54) Titre : SYSTÈME DE COUCHES APTE A ETRE PRECONTRAIT, POUR VITRAGES

(57) Abstract: The inventive prestressable and flexural layer system with a low emissivity is used for a partition glass and is provided with a functional silver layer and a metallic sacrificed layer which is made of Ti or a Ti alloy and of Zn and/or Al and arranged thereunder. Said system also comprises anti-reflection dielectric layers and an oxidised covering layer which is nitrided or oxynitrided. The metallic sacrificed layer contains chemically bound hydrogen. A ZnO layer eventually stimulated with Al and/or In is adjacent to the metallic sacrificed layer. The covering layer comprises a titanium compound. The analogous layer systems can be produced in a comparatively economical manner exhibiting a high hardness and chemical resistance. The colour parameters of said systems are easily reproducible even when they are thermally treated at a high temperature.

(57) Abrégé : Un système de couches à faible émissivité, apte à être cintré et précontraint, pour vitrages, avec de l'argent comme couche fonctionnelle, comprend une couche métallique sacrifiée, en Ti ou en un alliage de Ti et de Zn et/ou d'Al, disposée au-dessus de la couche d'argent, des couches diélectriques antiréfléchissantes et une couche de recouvrement oxydée, nitrurée ou oxynitrurée. La couche métallique sacrifiée contient de l'hydrogène lié chimiquement. Une couche de ZnO, éventuellement dopée à l'Al et/ou à l'In, est adjacente à la couche métallique sacrifiée. La couche de recouvrement est constituée d'un composé de titane. Des systèmes de couches de ce type peuvent être fabriqués de manière relativement économique et présentent une dureté élevée et une haute résistance chimique. Leurs paramètres de teinte sont bien reproductibles, même en cas de traitement thermique à haute température.

WO 2004/013059 A2

Système de couches apte à être précontraint,
pour vitrages

L'invention concerne un système de couches à
5 faible émissivité, apte à être fortement sollicité
thermiquement, pour vitrages, avec de l'argent comme
couche fonctionnelle, une couche métallique sacrifiée
disposée au-dessus de la couche d'argent, des couches
diélectriques antiréfléchissantes et une couche de
10 recouvrement oxydée, nitrurée ou oxynitrurée.

Les systèmes de couches à faible émissivité doivent
pouvoir être fortement sollicités thermiquement lorsque
les vitrages revêtus subissent une opération de flexion
15 et/ou de précontrainte. Bien que des couches
thermiquement stables ne soient pas nécessaires lorsque
les vitrages ne sont revêtus qu'après la flexion et la
précontrainte, cela présente le désavantage qu'il n'est
pas toujours possible d'éviter des défauts de
20 revêtement. Ces défauts résultent de ce que l'opération
de traitement thermique entraîne souvent à la surface
du verre des modifications locales qui deviennent
visibles après le revêtement. En particulier, un
revêtement qui précède l'opération de traitement
25 thermique présente par ailleurs l'avantage économique
de simplifier l'opération de revêtement parce que l'on
peut revêtir de grands vitrages sur de grandes
installations industrielles. Les formats souhaités sont
ensuite découpés dans les grands vitrages revêtus et
30 courbés et/ou précontraints de la manière accoutumée.

Des systèmes de couches aptes à être fortement
sollicités thermiquement sont connus en différents
modes de réalisation. Dans un premier groupe de
35 systèmes de couches aptes à être fortement sollicités
thermiquement, les couches antiréfléchissantes sont
chacune constituées de Si_3N_4 et sont séparées de la
couche fonctionnelle en argent par de minces couches
métalliques sacrifiées de CrNi. Des systèmes de couches

COPIE DE CONFIRMATION

qui présentent cette structure sont par exemple décrits dans les documents EP 0 567 735 B1, EP 0 717 014 B1, EP 0 771 766 B1, EP 0 646 551 B1 et EP 0 796 825 A2. Le système de couches décrit dans EP 0 883 585 B1 appartient également à ce groupe mais dans ce cas, la couche métallique sacrifiée est constituée de Si. Bien que de tels systèmes de couches soient thermiquement très stables, ils sont très coûteux à fabriquer à cause des problèmes connus qui se posent lors de la pulvérisation de nitrures. En outre, la pulvérisation de couches de Si_3N_4 relativement épaisses reste problématique à cause des contraintes mécaniques dans les couches.

15 Au deuxième groupe de systèmes de couches aptes à être fortement sollicités thermiquement appartiennent ceux qui, en plus de couches nitrurées telles que Si_3N_4 ou AlN , présentent également des couches oxydées, en particulier dans la zone de la couche de recouvrement.

20 DE 196 40 800 C2 décrit par exemple un système de couches dans lequel une couche intermédiaire en nitrure ou oxynitrure du métal de la couche métallique sacrifiée est disposée entre la couche métallique de blocage et la couche de recouvrement oxydée ou

25 nitrurée. Un autre système de couches de ce type, connu à partir de DE 101 05 199 C1, se caractérise en ce qu'une couche en Si_3N_4 ou AlN est disposée entre la couche d'argent et la couche métallique sacrifiée. Dans le système de couches connu à partir de EP

30 0 834 483 B1, une couche intermédiaire en TiO_2 d'une épaisseur d'au moins 5 nm est disposée entre une couche métallique sacrifiée en Ti et la couche de recouvrement, et une couche de recouvrement en oxyde, nitrure ou oxynitrure de Bi, Sn, Zn ou d'un mélange de

35 ces métaux est disposée sur cette couche intermédiaire. Tant les couches intermédiaires en Si_3N_4 ou AlN que des couches épaisses en TiO_2 sont compliquées à fabriquer. En outre, des couches épaisses à haut indice de

réfraction en TiO_2 imposent des exigences élevées à la régularité de l'épaisseur de la couche, et déjà de faibles écarts d'épaisseur de la couche peuvent entraîner des erreurs de teinte après l'opération de précontrainte.

Dans un troisième groupe de systèmes de couches aptes à être fortement sollicités thermiquement, les couches individuelles sont constituées de couches purement oxydées, à l'exception de la couche fonctionnelle et de la couche métallique sacrifiée. Comme des couches oxydées peuvent la plupart du temps être pulvérisées sans problème, de tels systèmes de couches sont économiques à fabriquer. Cependant, dans ce cas, la couche métallique sacrifiée présente une épaisseur relativement grande. Un système de couches de ce type est par exemple décrit dans DE 198 52 358 C1. Le métal sacrifié est dans ce cas constitué d'un alliage d'aluminium avec un ou plusieurs des éléments Mg, Mn, Cu, Zn et Si comme composants d'alliage.

Dans EP 0 233 003 B1, on décrit également un système de couches purement oxydé pour vitrages, qui doit convenir à une opération de flexion et/ou de précontrainte. Dans ce système de couches connu, une couche en Al, Ti, Zn ou Ta d'une épaisseur de 4 à 15 nm est disposée au-dessus de la couche d'argent. De préférence, une couche en Al, Ti, Zn ou Ta est également disposée en dessous de la couche d'argent.

30

Dans DE 39 41 027 C2 est décrit un système de couches oxydées qui doit convenir pour la flexion et/ou la précontrainte. Dans ce système de couches connu, en dessous de la couche d'argent est disposée une couche de ZnO d'une épaisseur d'au plus 15 nm, et le recouvrement de la couche d'argent est un oxyde d'un métal sacrifié du groupe du titane, de l'aluminium, de l'acier inoxydable, du bismuth, du zinc ou de mélanges

35

de ces oxydes, qui est formé par dépôt du métal sacrifié et sa conversion en oxyde.

La teinte de réflexion de tous les systèmes de couches connus se modifie de manière plus ou moins nettement visible après le traitement thermique nécessaire pour la flexion et/ou la précontrainte des vitrages. En règle générale, ils présentent en outre une émissivité accrue après le traitement thermique et une proportion accrue de diffusion de la lumière. A cause de la modification de la teinte de réflexion, on reconnaît à l'oeil nu des vitrages revêtus et traités thermiquement qui sont incorporés dans une même façade à côté de vitrages non traités thermiquement mais présentant le même système de couches. Dans ce but, il faut par conséquent un autre système de couches apte à être précontraint, dont les propriétés soient comparables à celles d'un système de couches non traité thermiquement.

Le respect simultané des trois conditions importantes, à savoir le maintien d'une teinte de réflexion étroitement définie ainsi que si possible aucune augmentation ou uniquement une faible augmentation de la proportion de lumière diffusée et de l'émissivité par l'opération de traitement thermique est d'autant plus difficile à atteindre que les exigences en termes de neutralité de teinte du système de couches sont plus élevées.

Le problème à la base de l'invention consiste donc à mettre au point un système de couches de teinte neutre avec des couches antiréfléchissantes essentiellement oxydées qui, après une opération de traitement thermique par exemple nécessaire pour la courbure et/ou la précontrainte du vitrage, présentent en réflexion essentiellement les mêmes paramètres de teinte qu'un système de couches oxydé prédéterminé et non traité

thermiquement, et dans lequel le traitement thermique augmente aussi peu que possible la proportion de lumière diffusée et l'émissivité. En même temps, le système de couches devra présenter une dureté élevée et
5 une haute résistance chimique.

Selon l'invention, ce problème est résolu en ce que la couche métallique sacrifiée est constituée de Ti ou d'un alliage de Ti et de Zn et/ou Al, et contient de
10 l'hydrogène lié chimiquement, en ce qu'une couche en ZnO éventuellement dopée à l'Al et/ou à l'In se raccorde à la couche métallique sacrifiée et en ce que la couche de recouvrement est constituée d'un composé du titane.

15 Des systèmes de couches présentant la structure selon l'invention peuvent être fabriqués de manière relativement économique et présentent une dureté élevée et une haute résistance chimique. Mais en particulier,
20 ils se caractérisent par le fait qu'avec une opération de traitement thermique même à haute température, leur aspect coloré peut être modifié de façon contrôlée et bien reproductible et qu'ils ne présentent qu'une très faible augmentation de la proportion de lumière
25 diffusée et une faible émissivité.

A l'évidence, la composition de la couche de métal sacrifié qui est pulvérisée dans une atmosphère de gaz de travail d'Ar/H₂, joue un rôle particulier. Comme le
30 Ti métallique a la propriété de se lier à l'hydrogène, l'effet de protection de la couche métallique sacrifiée vis-à-vis de la couche d'argent est encore renforcé par un "tampon d'hydrogène" réducteur. L'hydrogène de la couche métallique sacrifiée peut être détecté à l'aide
35 de méthodes analytiques appropriées.

Des alliages de titane contenant de 50 à 80 % en poids de Ti et de 20 à 50 % en poids d'Al se sont par exemple

avérés convenir particulièrement bien pour la couche métallique sacrificiée.

- L'agencement de la couche de ZnO éventuellement dopée à l'Al ou à l'In directement sur la couche métallique sacrificiée contribue considérablement au résultat souhaité. Cette couche de ZnO peut présenter une épaisseur telle qu'elle constitue déjà elle-même la couche antiréfléchissante, de sorte que la couche de recouvrement suit immédiatement cette couche de ZnO. Cependant, il est également possible de ne prévoir qu'une couche de ZnO relativement mince qui agit alors comme couche partielle de la couche antiréfléchissante, tandis que la couche partielle de la couche antiréfléchissante qui s'y raccorde est par exemple constituée de SnO_2 . Mais dans ce cas, il est nécessaire que l'épaisseur de la couche de ZnO atteigne au moins 3 nm.
- La couche de recouvrement du système de couches est de préférence un oxyde mixte à structure en spinelles, mais des alliages binaires du type Ti/Al conviennent également. Les composés suivants conviennent particulièrement bien pour la couche de recouvrement:
- ZnO:Al/TiO_2 , ZnO:Al/Ti , $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z/\text{TiO}_2$, $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z/\text{Ti}$, $\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{O}_r$, $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, Ti_xAl_y , $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$, $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_r$, $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$, $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{Ti}$ ou $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$. Comme il s'agit ici d'alliages de titane, ils représentent l'état de la couche de recouvrement avant l'opération de traitement thermique au cours de laquelle ils sont ensuite convertis en la forme oxydée.

Des compositions préférées de la couche métallique sacrificiée et des autres couches du système de couches ainsi que les plages préférées d'épaisseur des couches individuelles ressortent des revendications dépendantes.

L'invention est ci-dessous décrite plus en détail à l'aide d'un exemple de réalisation qui est comparé à un exemple comparatif de l'état de la technique. Pour évaluer les propriétés des couches, on exécute les
5 mesures et les tests ci-dessous sur le vitrage revêtu.

A. Mesure de la transmission T à 550 nm d'un vitrage revêtu

10 B. Mesure des paramètres de teinte de la réflexion dans un système de laboratoire (DIN 5033), et on utilise comme référence de teinte un étalon ISO zéro. Sur les paramètres de teinte de cet étalon de référence, il faut maintenir des valeurs fixes de tolérance Δ qui
15 sont définies de la façon suivante pour le système de couches concerné ici, à l'état précontraint:

$$\Delta L = \pm 3,0; \Delta a = \pm 1,4; \Delta b = - 3,5 \text{ à } + 1,0$$

20 C. Mesure de la résistance électrique superficielle à l'aide des appareils FPP 5000 Veeco Instr. et l'appareil manuel de mesure SQO HM-1

25 D. Mesure de l'émissivité E avec l'appareil Sten Löfving MK2

E. Test de ressuage à l'eau selon DIN 50017 avec évaluation visuelle

30 F. Mesure de la résistance électrochimique (test EMK); ce test est décrit dans Z. Silikattechnik 32 (1981), page 216. Le test permet une conclusion sur la qualité de la passivation de la couche de recouvrement située au-dessus de la couche d'argent, ainsi que sur le comportement à la corrosion de la couche d'Ag
35

G. Test de lavage Erichsen selon ASTM 2486, évaluation visuelle

H. Mesure de la dureté au striage; on tire sur la couche à une vitesse définie une aiguille sollicitée par un poids. Le poids en g pour lequel des traces de rayures sont visibles sert de mesure de la dureté au striage

I. Mesure de la lumière diffusée, en %, avec un appareil de mesure de lumière diffusée de la firme Gardner.

Exemple comparatif

Sur une installation industrielle de revêtement en continu, on applique le système de couches ci-dessous, de l'état de la technique (DE 39 41 027) à l'aide du procédé de pulvérisation cathodique réactive soutenue par champ magnétique sur du verre flotté, l'épaisseur des couches individuelles étant donnée chaque fois en nm:

verre/3TiO₂/22SnO₂/13ZnO:Al/12Ag/5TiAl/20SnO₂/10TiO₂

La couche de ZnO:Al est pulvérisée en condition réactive à partir d'une cible de ZnAl métallique avec 2 % en poids d'Al. La couche métallique sacrificielle est pulvérisée à partir d'une cible métallique qui contient 64 % en poids de Ti et 36 % en poids d'Al. La couche de recouvrement est déposée par pulvérisation réactive à partir d'une cible de titane métallique.

L'exécution des tests ci-dessus sur plusieurs échantillons avant le traitement thermique donne en moyenne les valeurs suivantes:

A. Transmission	T ₅₅₀ = 76 - 77 %
B. Paramètres teinte	ΔL -0,1 Δa 4,47 Δb -5,31
C. Résistance superficielle	R = 6,8 - 6,9 Ω

D. Emissivité	E = 7,8
E. Test de ressuage à l'eau	taches rouges
F. Test EMK	140 mV
G. Test de lavage	début de décollement de la couche après 350 passes
H. Dureté au striage	60 - 210 g
I. Lumière diffusée	0,17 %

Plusieurs échantillons divers revêtus, d'une taille de 60 x 80 cm, sont chauffés à 680 - 700° C et précontraints par refroidissement brutal. Sur les verres précontraints, on exécute ensuite les tests et mesures décrits plus loin. Le test de ressuage à l'eau, le test EMK, le test de lavage et le test de dureté au striage ne sont pas exécutés, parce que, par expérience, on sait que ces valeurs ne se détériorent pas après l'opération de traitement thermique. Les tests exécutés donnent le résultat suivant:

A. Transmission	T ₅₅₀ = 88,5 %
B. Paramètres de teinte	ΔL 1,3 Δa 1,56 Δb -3,95
C. Résistance superficielle	R = 4,0 - 4,6 Ω
D. Emissivité	E = 5,8 - 6,8 %
I. Lumière diffusée	0,35 %

L'augmentation suite au traitement thermique de la proportion de lumière diffusée, de 0,17 % à 0,35 % est encore tolérable. Une émissivité de 5,8 - 6,8 % est cependant trop élevée pour fabriquer des vitrages isolants présentant une valeur de k de 1,1 W/m²K. Les paramètres de teinte après la précontrainte sont situés en dehors des limites de tolérance. Les vitrage présentent en réflexion un aspect visuel bleu-rougeâtre. De larges variations de l'épaisseur des différentes couches ne permettent pas davantage

d'obtenir une teinte de réflexion de couleur neutre avec les valeurs de teinte visées.

Exemple de réalisation

- 5 Sur la même installation de revêtement que celle de l'exemple comparatif, on fabrique le système de couches ci-dessous, selon l'invention, en utilisant tant pour le dépôt de la couche métallique sacrificiée que pour le
10 dépôt de la couche de recouvrement une cible métallique constituée d'un alliage de 64 % en poids de Ti et de 36 % en poids d'Al:

verre/25SnO₂/9ZnO:Al/11,5Ag/2TiAl(TiH_x)/5ZnO:Al/33SnO₂/
3Ti_xAl_yO_zN_r

15

- Le dépôt de la couche métallique sacrificiée s'effectue dans un mélange de gaz de travail d'Ar/H₂ (90/10 % en volume) et le dépôt de la couche de recouvrement oxynitrurée dans un mélange de gaz de travail
20 d'Ar/N₂/O₂.

Les mesures et les tests sur le vitrage revêtu avant le traitement thermique donne les valeurs suivantes:

25

A. Transmission	T ₅₅₀ = 78,3 %
B. Paramètres teinte	ΔL -0,9 Δa 2,80 Δb -3,8
C. Résistance superficielle	R = 5,7 Ω
D. Emissivité	E = 6,6 - 6,7 %
E. Test de ressuage à l'eau	sans défaut
F. Test EMK	-64 mV
G. Test de lavage	pas de griffe après 1 000 passes
H. Dureté au striage	150 - 260 g
I. Lumière diffusée	0,18 %

Après la précontrainte, on exécute sur plusieurs échantillons les mêmes mesures et les mêmes tests que
 5 pour les vitrages précontraints de l'exemple comparatif. Les tests donnent le résultat suivant:

A. Transmission	$T_{550} = 88,3 \%$
B. Paramètres de teinte	$\Delta L \quad 1,0$ $\Delta a \quad 1,2$ $\Delta b \quad -2,4$
C. Résistance superficielle	$R = 3,6 - 4,0 \Omega$
D. Emissivité	$E = 4,8 - 5,0 \%$
I. Lumière diffusée	$0,27 \%$

Tant sur la couche non traitée thermiquement que sur la
 10 couche traitée thermiquement, les valeurs obtenues permettent de constater de nettes améliorations. En particulier, la couche traitée thermiquement satisfait les paramètres de teinte prédéterminés. La teinte de réflexion est nettement plus neutre que dans l'exemple
 15 comparatif. La dépendance fonctionnelle entre la résistance superficielle et l'émissivité correspond mieux à la dépendance physique et permet de fabriquer des vitrages isolants présentant une valeur de k de $1,1 \text{ W/m}^2\text{K}$. La proportion de lumière diffusée est
 20 nettement moins augmentée par le traitement thermique que dans l'exemple comparatif. Cela indique que la couche d'Ag n'est que légèrement déstructurée. Le résultat des autres tests, par exemple le test de ressuage à l'eau, le test EMK, le test de lavage et le
 25 test de dureté au striage qui ont été exécutés sur les échantillons non traités thermiquement sont supérieurs à la moyenne. Le système de couches peut être fabriqué de façon stable et reproductible sur une installation industrielle de revêtement.

REVENDICATIONS

1. Système de couches à faible émissivité, apte à être fortement sollicité thermiquement, pour vitrages, avec
5 de l'argent comme couche fonctionnelle, une couche métallique sacrifiée disposée au-dessus de la couche d'argent, des couches diélectriques antiréfléchissantes et une couche de recouvrement oxydée, nitrurée ou oxynitrurée, caractérisé en ce que la couche métallique
10 sacrifiée est constituée de Ti ou d'un alliage de Ti et de Zn et/ou Al et contient de l'hydrogène lié chimiquement, en ce qu'une couche de ZnO éventuellement dopée à l'Al et/ou à l'In se raccorde à la couche métallique sacrifiée et en ce que la couche de
15 recouvrement est constituée d'un composé du titane.
2. Système de couches selon la revendication 1, caractérisé en ce que la couche métallique sacrifiée est constituée d'un alliage TiAl contenant de 20 à 50 %
20 en poids d'Al.
3. Système de couches selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que la couche métallique sacrifiée présente une épaisseur de couche de 1 à 5 nm.
25
4. Système de couches selon la revendication 1 à 3, caractérisé en ce que la couche de ZnO contient de 0,5 à 10 % en poids d'Al et/ou d'In.
- 30 5. Système de couches selon la revendication 4, caractérisé en ce que la couche de ZnO présente une épaisseur d'au moins 3 nm.
- 35 6. Système de couches selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'une couche de SnO₂, de Si₃N₄, de ZnO, d'Al₂O₃ et/ou de SiO₂ est disposée comme couche partielle de la couche diélectrique supérieure antiréfléchissante entre la couche de ZnO et la couche

de recouvrement.

7. Système de couches selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la couche de recouvrement
- 5 est constituée de ZnO:Al/TiO_2 , ZnO:Al/Ti , $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z/\text{TiO}_2$, $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{O}_z/\text{Ti}$, $\text{Zn}_x\text{Ti}_y\text{Al}_z\text{O}_r$, $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z$, Ti_xAl_y , $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{N}_z$, $\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_r$, $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$, $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Sb}_z\text{O}_r/\text{Ti}$ ou $\text{Zn}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{O}_r/\text{TiO}_2$.
- 10 8. Système de couches selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par la structure de couche verre- SnO_2 - $\text{ZnO:Al-Ag-TiAl(TiH}_x\text{)-ZnOAl-SnO}_2\text{Ti}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}_r$.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 février 2004 (12.02.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/013059 A3

(51) Classification internationale des brevets⁷ : **C03C 17/36**

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2003/002451

(22) Date de dépôt international : 1 août 2003 (01.08.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
102 35 154.6 1 août 2002 (01.08.2002) DE

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE** [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **SCHICHT,**
Heinz [DE/DE]; Dorfstrasse 72, 06925 Bethau (DE).
IHLO, Lars [DE/DE]; An Den Linden 50, 04889 Pflück-
uff (DE). **SCHMIDT, Uwe** [DE/DE]; Oststrasse 7, 04895
Falkenberg (DE). **SCHINDLER, Herbert** [—/DE]; 04860
Torgau (DE).

(74) Mandataire : **SAINT-GOBAIN RECHERCHE**; 39,
quai Lucien LeFranc, F-93300 Aubervilliers (FR).

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont re-
çues

(88) Date de publication du rapport de recherche
internationale: 8 avril 2004

*En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.*

(54) Title: **PRESTRESSABLE LAYER SYSTEM FOR PARTITION GLASS**

(54) Titre : **SYSTEME DE COUCHES APTE A ETRE PRECONTRAINTE, POUR VITRAGES**

(57) Abstract: The inventive prestressable and flexural layer system with a low emissivity is used for a partition glass and is provided with a functional silver layer and a metallic sacrificed layer which is made of Ti or a Ti alloy and of Zn and/or Al and arranged thereunder. Said system also comprises anti-reflection dielectric layers and an oxidised covering layer which is nitrided or oxynitrided. The metallic sacrificed layer contains chemically bound hydrogen. A ZnO layer eventually stimulated with Al and/or In is adjacent to the metallic sacrificed layer. The covering layer comprises a titanium compound. The analogous layer systems can be produced in a comparatively economical manner exhibiting a high hardness and chemical resistance. The colour parameters of said systems are easily reproducible even when they are thermally treated at a high temperature.

(57) Abrégé : Un système de couches à faible émissivité, apte à être cintré et précontraint, pour vitrages, avec de l'argent comme couche fonctionnelle, comprend une couche métallique sacrifiée, en Ti ou en un alliage de Ti et de Zn et/ou d'Al, disposée au-dessus de la couche d'argent, des couches diélectriques antiréfléchissantes et une couche de recouvrement oxydée, nitrurée ou oxynitrurée. La couche métallique sacrifiée contient de l'hydrogène lié chimiquement. Une couche de ZnO, éventuellement dopée à l'Al et/ou à l'In, est adjacente à la couche métallique sacrifiée. La couche de recouvrement est constituée d'un composé de titane. Des systèmes de couches de ce type peuvent être fabriqués de manière relativement économique et présentent une dureté élevée et une haute résistance chimique. Leurs paramètres de teinte sont bien reproductibles, même en cas de traitement thermique à haute température.

WO 2004/013059 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC17FR 03/02451

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 749 397 A (LOWE MARTIN ET AL) 7 June 1988 (1988-06-07) cited in the application abstract column 5, line 8 - line 12 claim 1	1-8
A	US 5 110 662 A (DEPAUW JEAN-MICHEL ET AL) 5 May 1992 (1992-05-05) cited in the application abstract column 3, line 19 - line 35 column 5, line 8 - line 20	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2004

Date of mailing of the international search report

26/02/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Picard, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International Application No
 PCT/FR 03/02451

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4749397	A	07-06-1988	AT 115098 T	15-12-1994
			AU 585426 B2	15-06-1989
			AU 6799187 A	30-07-1987
			BR 8700383 A	08-12-1987
			CA 1262843 A1	14-11-1989
			DE 3750823 D1	19-01-1995
			DE 3750823 T2	18-05-1995
			DE 233003 T1	17-03-1988
			EP 0233003 A1	19-08-1987
			ES 2000241 T3	01-04-1995
			FI 870378 A ,B,	30-07-1987
			GB 2186001 A ,B	05-08-1987
			JP 2509925 B2	26-06-1996
			JP 62235232 A	15-10-1987
			KR 9514102 B1	21-11-1995
			MX 167806 B	13-04-1993
			US 4894290 A	16-01-1990
			ZA 8700445 A	30-09-1987
US 5110662	A	05-05-1992	BE 1002992 A3	15-10-1991
			CH 679580 A5	13-03-1992
			DE 3941027 A1	12-07-1990
			DK 635589 A	06-07-1990
			FR 2641271 A1	06-07-1990
			GB 2229737 A ,B	03-10-1990
			JP 2289449 A	29-11-1990
			JP 2876325 B2	31-03-1999
			LU 87646 A1	10-07-1990
			NL 8903147 A ,B,	01-08-1990
			NO 894864 A ,B,	06-07-1990
			SE 469523 B	19-07-1993
			SE 8904231 A	06-07-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No

PCT/FR 03/02451

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C03C17/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 749 397 A (LOWE MARTIN ET AL) 7 juin 1988 (1988-06-07) cité dans la demande abrégé colonne 5, ligne 8 - ligne 12 revendication 1	1-8
A	US 5 110 662 A (DEPAUW JEAN-MICHEL ET AL) 5 mai 1992 (1992-05-05) cité dans la demande abrégé colonne 3, ligne 19 - ligne 35 colonne 5, ligne 8 - ligne 20	1-8

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *8* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

18 février 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

26/02/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Picard, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/02451

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4749397	A	07-06-1988	AT 115098 T	15-12-1994
			AU 585426 B2	15-06-1989
			AU 6799187 A	30-07-1987
			BR 8700383 A	08-12-1987
			CA 1262843 A1	14-11-1989
			DE 3750823 D1	19-01-1995
			DE 3750823 T2	18-05-1995
			DE 233003 T1	17-03-1988
			EP 0233003 A1	19-08-1987
			ES 2000241 T3	01-04-1995
			FI 870378 A ,B,	30-07-1987
			GB 2186001 A ,B	05-08-1987
			JP 2509925 B2	26-06-1996
			JP 62235232 A	15-10-1987
			KR 9514102 B1	21-11-1995
			MX 167806 B	13-04-1993
			US 4894290 A	16-01-1990
			ZA 8700445 A	30-09-1987
US 5110662	A	05-05-1992	BE 1002992 A3	15-10-1991
			CH 679580 A5	13-03-1992
			DE 3941027 A1	12-07-1990
			DK 635589 A	06-07-1990
			FR 2641271 A1	06-07-1990
			GB 2229737 A ,B	03-10-1990
			JP 2289449 A	29-11-1990
			JP 2876325 B2	31-03-1999
			LU 87646 A1	10-07-1990
			NL 8903147 A ,B,	01-08-1990
			NO 894864 A ,B,	06-07-1990
			SE 469523 B	19-07-1993
			SE 8904231 A	06-07-1990

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)